

ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE LA VISCOSIDAD TRANSIENTE DE DISPERSIONES DE CRISTALES LIQUIDOS

J. I. Escalante^{1,*}, F. Bautista², J. E. Puig¹ y O. Manero³

¹Universidad de Guadalajara, Departamento de Ingeniería Química (y Física²). M. G. Barragán 1451 Col. Olímpica. Guadalajara, Jalisco, 44430, México. escalant@hotmail.com

³Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apdo. Postal 70-360, México, D.F. – 04510

Abstract

La respuesta viscosa en estado transitorio de dispersiones de cristales líquidos formados por Aerosol OT (AOT)/agua es reportada en este trabajo, en donde se utilizaron mediciones reológicas y reo-ópticas. Estas dispersiones exhiben un aparente esfuerzo de cadencia y un fuerte comportamiento no-Newtoniano. Experimentos dinámicos de precorte y de corte en estado estacionario revelan cambios estructurales inducidos por corte. En experimentos de rampas, de aumento y disminución del esfuerzo cortante, estas dispersiones exhiben “loops” de histéresis anti-tixotrópico (ó reopectico). Una vez que se sobrepasa el esfuerzo crítico, un “loop” adicional de tixotropía aparece a altos niveles de esfuerzo cortante. Este “loop” inverso depende de la historia previa de corte, así como también de la velocidad de corte y del máximo valor alcanzado en el esfuerzo de corte. El número de densidad de las estructuras vesiculares en la muestra cortada es mayor al de las muestras que no fueron deformadas, pero sus tamaños son menores de aquellas que no fueron cortadas.

Introducción

Cristales líquidos lamelares basados en surfactantes han sido examinados intensamente durante la ultima década [1-9]. En particular, la respuesta reológica de flujo en estado estacionario y en corte oscilatorio de cristales líquidos lamelares, conteniendo AOT, han sido estudiados en detalle [4-6, 9]. AOT forma en agua dispersiones bifásicas de cristales líquidos lamelares a concentraciones entre 1.4 y 18.5 % en peso que son fuertemente no-Newtonianas y viscoelásticas [4, 9, 10]. Estas dispersiones forman un gel y la viscoelasticidad lineal de este refleja propiedades reológicas propias de una red. Bajo condiciones de flujo esta red es desbaratada formando agregados aleatorios alineados en la dirección del flujo. La viscosidad divide a las dispersiones de cristales líquidos en dos grupos: dependientes del tiempo o tixotrópicas, e independientes del tiempo. Geles de dispersiones de cristales líquidos presentan un esfuerzo de cedencia a partir del cual empiezan a fluir.

Típicamente las dispersiones de cristales líquidos exhiben adelgazamiento al corte o pseudos-plasticidad. La viscosidad transiente, a una velocidad de corte dada, presenta propiedades tixotrópicas debidas al relativamente lento rompimiento y reconstrucción de la estructura interna. Incluso, a altas velocidades de corte se presenta un engrosamiento de la viscosidad debida a la inducción de microestructura por el flujo [4]. Al disminuir la velocidad de corte, la dispersión permanece y preserva mucha de su estructura y consecuentemente permanece su alta viscosidad. Este comportamiento es referido comúnmente como reopexia o anti-tixotropia [11, 12]. En surfactantes este proceso es determinado por las fuerzas de interacción entre los dominios (fuerzas atractivas y electrostáticas o estéricas de repulsión) acopladas con la orientación relativa de los dominios inducidos por el flujo [13]. La interacción de todas las fuerzas externas que actúan en los cristales líquidos produce algunas veces respuestas complejas. Por esto, la reducción en el tamaño de las unidades estructurales asociadas corresponde a pequeñas resistencias contra el flujo, que resultan en pequeñas viscosidades. Por otro lado, la orientación de estas unidades por el flujo puede promover incremento de las interacciones que podrían ser atractivas, induciendo la formación de aglomerados, resultando en altas viscosidades [14].

En este trabajo se examino en detalle la respuesta reológica de dispersiones de cristales líquidos de AOT en agua bajo influencia de flujo cortante con un reómetro de esfuerzo controlado. Los cambios en la microestructura de la muestra fueron evidenciados con microscopia de luz polarizada. Particular atención se dio a la histéresis detectada cuando las muestras fueron cortadas

bajo ciclos exponenciales de aumento y disminución del esfuerzo de corte. La presencia de un aparente esfuerzo de cedencia y un esfuerzo crítico, σ_c , que divide la respuesta tixotrópica de la reopéctica se discutieron en relación con cambios de fase presente en estas dispersiones.

Sección Experimental

AOT [bis-(2-ethylhexilsulfosuccinato) de sodio] de Fluka con pureza mayor a 98 % fue usado como se recibió. Las muestras fueron preparadas por adición de agua a AOT 8 % en peso, entonces estas muestras fueron homogeneizadas y mantenidas en equilibrio durante una semana a 25 ± 0.1 °C. Las microfotografías de luz polarizada se obtuvieron con el microscopio OLYMPUS BXP-50, el cual fue acoplado con una platina (“shear cell”) de LINKAM CS-50. Mientras que las mediciones reológicas de corte simple, así como transientes, fueron obtenidas a 30 °C en un reómetro de Rheometrics (SR-5), el cual mantiene el esfuerzo controlado. La geometría utilizada fue de cono y plato con un diámetro de 40 mm y un ángulo de 0.0384 radianes (2.2°). El equipo cuenta con un control de humedad que no permite la evaporación de la muestra.

Resultados y Discusión

La figura 1 muestra la viscosidad aparente de corte (η) como una función de $\dot{\gamma}$. El tiempo de inducción (t_{ind}) definido aquí como el tiempo al cual el esfuerzo inicia a incrementarse antes de alcanzar el verdadero estado estacionario (ver inserto en figura) es también mostrado en esta figura. En este grafico se pueden distinguir tres regiones: (I) a bajas velocidades de corte, la dispersión presenta un adelgazamiento al corte con largos tiempos de inducción; (II) a velocidades de corte intermedias se detecta un engrosamiento al corte y el tiempo de inducción cae varios ordenes de magnitud; (III) a altas velocidades de corte nuevamente aparece un adelgazamiento de corte pero los tiempos de inducción son muy pequeños.

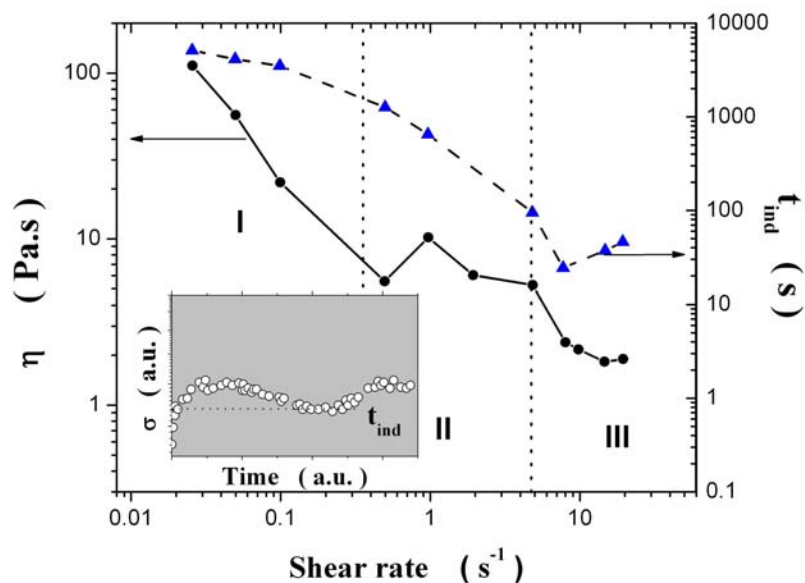


Figura 1. Viscosidad aparente de corte (η) y tiempo de inducción (t_{ind}) versus velocidad de corte ($\dot{\gamma}$). Líneas verticales punteadas indicando las fronteras aproximadas de las regiones I, II y III. Inserto: descripción del tiempo de inducción.

La figura 2 muestra el crecimiento del esfuerzo en experimentos de inicio de flujo para una dispersión de AOT conteniendo 8 % en peso localizada en la región II. Note que el esfuerzo pasa a través de un máximo local superficial u hombro, después disminuye y se incrementa otra vez hasta el estado estacionario, valor constante (“plateau”) del esfuerzo. Este hombro indica un cambio no-monotónico en la relación σ versus $\dot{\gamma}$, y ha sido reportado en geles formados por surfactantes cationicos en agua [6]. Además en el inserto se muestra la relajación del esfuerzo después del experimento de inicio de flujo como una función del tiempo de aplicación de la velocidad de corte.

Los símbolos sobre la línea de la figura 2 indican los tiempos a los cuales se interrumpió el flujo (t_{int}). Las curvas de relajación de esfuerzo se recorrieron arbitrariamente por un cierto factor vertical para que todas ellas iniciaran en el mismo valor. Aquí son observados dos comportamientos dependientes de la relación t_{int}/t_{ind} . Cuando esta relación es menor que uno, la relajación es similar a la de un sólido viscoelástico (curvas a y b). Cuando t_{int}/t_{ind} es mayor que uno, la muestra se relaja a menores, pero finitos, niveles de esfuerzo (curvas c y d). Por otro lado, nunca se alcanza una completa relajación, lo cual significa que la propiedad viscoelástica del sólido domina.

Por otro lado, un comportamiento de relajación más complejo se observa para la región III (no mostrada aquí). A valores pequeños de t_{int}/t_{ind} el tiempo de relajación es mayor y el nivel del esfuerzo en equilibrio disminuye conforme t_{int}/t_{ind} aumenta. Finalmente a muy altos valores de t_{int}/t_{ind} , la relajación es muy rápida y pasa por un mínimo, el cual puede ser muy profundo para después incrementarse de nuevo. Este comportamiento ha sido observado en materiales tixotrópicos [15].

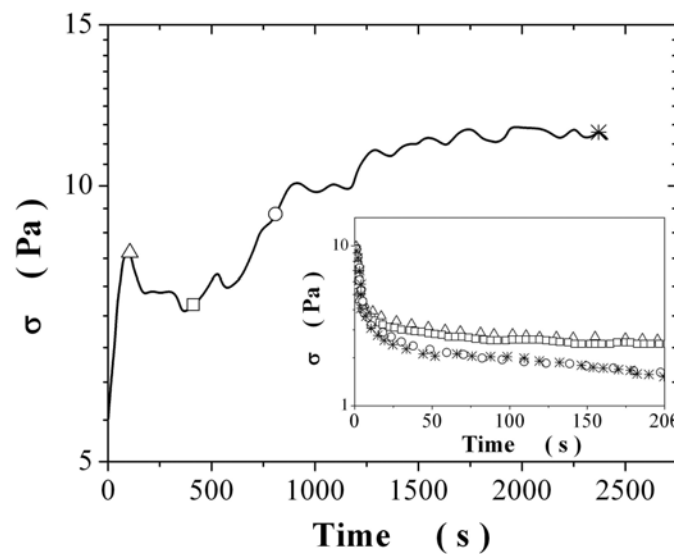


Figura 2. Experimento de inicio de flujo para una dispersión 8 % en peso de AOT dentro de la región (II). Inserto: relajación del esfuerzo una vez que cedió el inicio de flujo.

Figura 3A y 3B muestran la respuesta de la dispersión lamelar a consecutivos ciclos de esfuerzo cortante donde el esfuerzo se incremento de 0.06 a 20 Pa y a 50 Pa, respectivamente, en 120 s, y entonces se disminuyo hasta el valor inicial a la misma velocidad. Note un gran “loop” de histéresis reopéctico en figura 3A. Además, note que la dispersión no fluye hasta que se excede un esfuerzo de 0.7 Pa, lo que significa que existe un esfuerzo de cadencia. Al realizar un segundo ciclo a la muestra, el “loop” disminuye sustancialmente. Sin embargo, el camino de retorno es el mismo para ambos ciclos lo que implica que después de inducida la estructura por el primer ciclo esta se preserva en el segundo ciclo. Mientras que en la figura 3B, además del esfuerzo de cedencia aparece un esfuerzo critico (σ_c) que señala una transición de comportamiento reopéctico a tixotrópico. Al aplicar el Segundo ciclo ambos “loops” se cierran pero el valor de σ_c permanece invariante.

La figura 4 muestra fotografías de las muestras después de que fueron sometidas a los ciclos de esfuerzo. Los niveles de la velocidad aplicada en esta serie de fotografías corresponde a las regiones I, II y III. Note la parición de cruces de malta las cuales son típicas de dispersiones de cristales líquidos [16]. En la región I, la textura, el tamaño y el número de densidad de las esferulitas (A) son similares a los de la muestra que no fue cortada. Además, esta es una evidencia de que al aumentar la velocidad de corte el numero de densidad de las cruces de malta aumenta mientras que su tamaño decrece (B y C).

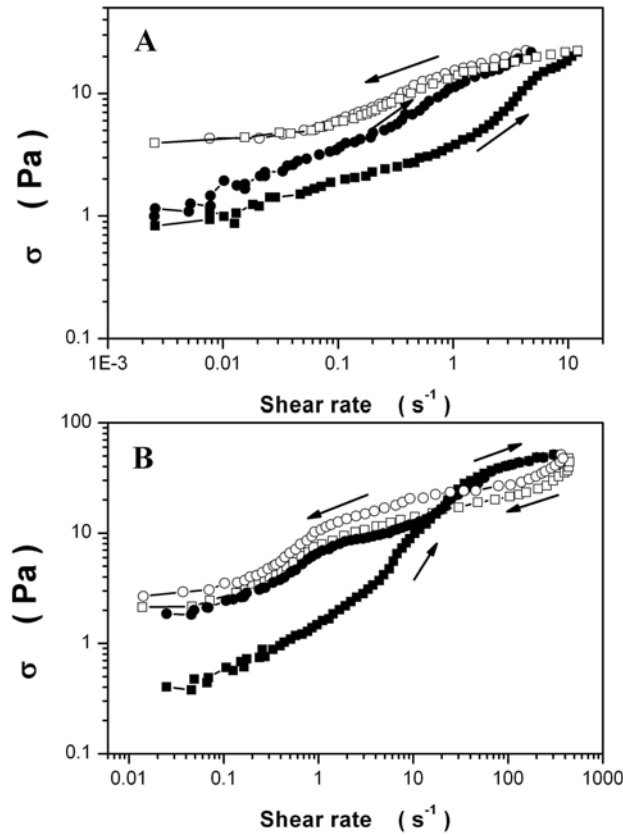


Figura 3. Respuesta de una dispersión 8 % en peso de AOT a consecutivos ciclos de aumento (símbolos llenos) y disminución (símbolos vacíos) del esfuerzo. El primer ciclo se representa con los cuadros y el segundo con los círculos: (A) de 0.06 a 20 Pa en dos minutos, (B) de 0.06 a 50 Pa en dos minutos.

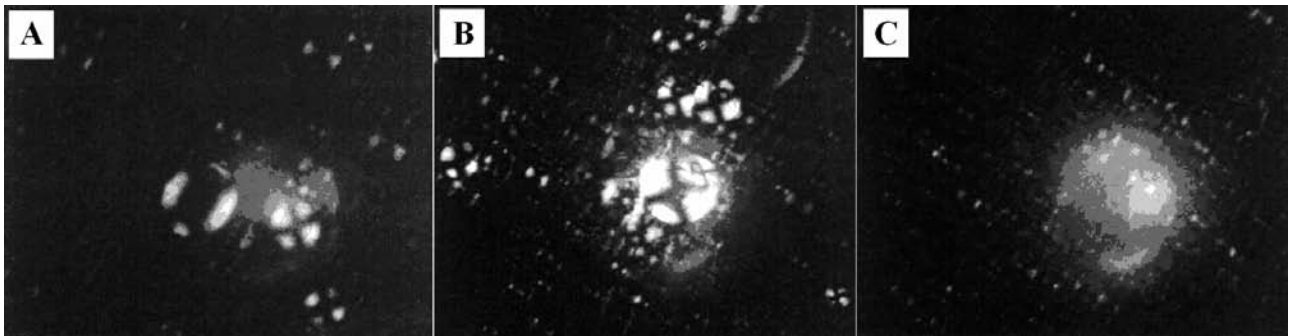


Figura 4. Fotografías del microscopio de luz polarizada para una dispersión 8 % en peso de AOT sometida a diferentes niveles de esfuerzo de corte.

Conclusiones

Inducción de estructura y cambios estructurales en dispersiones de cristales líquidos de AOT, causados por corte son mostrados en este trabajo. El tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario depende del nivel de velocidad de corte aplicada. Se encontraron tres regiones en donde aparece un comportamiento típico de engrosamiento debido al corte. La relajación de esfuerzos no es completa ya que al inducirse estructura con el flujo, esta no se relaja una vez que se cede el corte. Por otro lado es evidente el comportamiento tixotrópico y reopéctico observado en ciclos consecutivos de incremento y disminución del esfuerzo de corte. Mientras que la extensión del “loop” de histéresis disminuye después de consecutivos ciclos como lo describe Mewis [14]. Las fotografías tomadas confirman esta hipótesis de inducción de cambios microestructurales debidos a experimentos de flujo.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo económico recibido de CONACYT (proyecto número 48169-Y).

Referencias

- [1] P. Oswald and M. Allain: J. Colloid Interface Vol. Sci 126 (1988), p. 45.
- [2] T. Matsumoto, T. Heiuchi and K. Horie: Colloid Polym. Sci. Vol. 267 (1989), p. 71.
- [3] S. Paasch, F. Schambil and M. Schwuger: Langmuir Vol. 5 (1989), p. 1344.
- [4] M. Valdés, O. Manero, J.F.A. Soltero and J.E. Puig: J Colloid Interface Sci Vol. 160 (1993), p. 59.
- [5] O. Robles-Vásquez, S. Corona-Galván, J.F.A. Soltero, J.E. Puig, S. Tripodi, E. Vallés and O. Manero: J Colloid Interface Sci Vol. 160 (1993), p. 65.
- [6] J.F.A. Soltero, O. Robles-Vásquez, J.E. Puig and O. Manero: J Rheol Vol. 39 (1995), p. 235.
- [7] A. Goldzal, A.M. Jamieson, A.J. Mann, J. Polar and Ch. Rosenblatt: J Colloid Interface Sci Vol. 180 (1996), p. 261.
- [8] J.F.A. Soltero, F. Bautista, E. Pecina, J.E. Puig, O. Manero, Z. Proverbio and P.C. Schulz: J Colloid Polym Sci Vol. 78 (2000), p. 37.
- [9] K.W. McKay, W.G. Miller, J.E. Puig and E.I. Franses: J Dispersion Sci Tech Vol. 12 (1991), p. 37.
- [10] E.I. Franses and T.J. Hart: J Colloid Interface Sci Vol. 94 (1983), p. 1.
- [11] A.H. Alexopoulos, J.E. Puig and E.I. Franses: J. Colloid Interface Sci. Vol. 128 (1989), p. 26.
- [12] J.F.A. Soltero: PhD Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México (1994).
- [13] W.B. Russel, D.A. Savile and W.R. Schowalter: *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, New York 1989).
- [14] J. Mewis: J. Non-Newt. Fluid Mech. Vol. 6 (1979), p. 1.
- [15] F.B. Rosevear: J Am Oil Chem Soc Vol. 31 (1954), p. 628.
- [23] J.I. Escalante and H. Hoffmann: J Phys:Condens Matter Vol. 12 (2000), p. A483.